

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-69889

(P2002-69889A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

テマコード(参考)

D21H 19/10

D21H 19/10

B 4L055

審査請求 未請求 請求項の数2 OL 外国語出願 (全33頁)

(21)出願番号 特願2001-198464(P2001-198464)

(22)出願日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(31)優先権主張番号 09/611862

(32)優先日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000824

ナショナル スターチ アンド ケミカル  
インベストメント ホールディング コ  
ーポレーションアメリカ合衆国, デラウェア 19720, ニ  
ューキャッスル, ユニケマ プールバード  
1000

(72)発明者 ロバート エル. ビルマーズ

アメリカ合衆国, ニュージャージー  
08559, ストックトン, ローズモントーリ  
ンゴーズ ロード 406

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

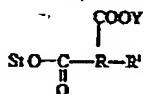
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紙製品用塗布剤

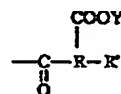
(57)【要約】 (修正有)

【課題】食品グレードの成分をもとに配合され、環境に優しくしかも消費者にも安全な耐油および耐グリース性の紙塗布用組成物を提供する。

【解決手段】疎水性に化工されたデンプンを含む塗膜を有する、耐油および耐グリース性の紙製品であって、ベースデンプンの流動性が $77.5\text{ g/cm}^2$  ( $500\text{ g/in}^2$ )を超えるゲル強度を有し、前記化工されたデンプンは、好ましくは、式



を有し、式中、Stは約40%未満、好ましくは約30%未満のアミロース含量を有するデンプンであり、Rはジメチレンまたはトリメチレンであり、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基であり、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムであり、デンプンの乾燥質量を基準にして約1~5質量%の基



が前記デンプンに結合しており、前記組成物が約2~3質量%の結合したR'基を含有している、紙製品。

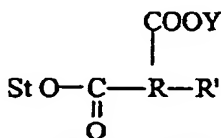
BEST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

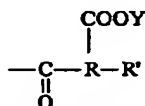
【請求項1】 疎水性に化工されたデンプンを含む塗膜を有する、耐油および耐グリース性の紙製品であって、ベースデンプンの流動性が約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) を超えるゲル強度を有し、前記化工されたデンプンは、好ましくは、式

【化1】



を有し、式中、Stは約40%未満、好ましくは約30%未満のアミロース含量を有するデンプン、好ましくはタピオカまたはサゴであり、Rはジメチレンまたはトリメチレンであり、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基、好ましくはアルキルまたはアルケニルであり、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムであり、デンプンの乾燥質量を基準にして約1~5質量%の基

【化2】

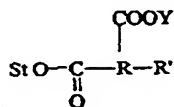


が前記デンプンに結合しており、前記組成物が約2~3質量%の結合したR'基を含有している、紙製品。

【請求項2】 すぐれたバリアー特性を有する塗布された紙製品の製造方法であって、

a) 疎水性に化工されたデンプンを含み、好ましくは全固形分が約2~約25質量%、好ましくは約5~約15質量%、より好ましくは約7~約12質量%の水溶液の状態にあり、前記ベースデンプンの流動性が約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) を超えるゲル強度を有し、前記化工されたデンプンは好ましくは、式

【化3】



を有し、式中、Stは約40%未満、好ましくは約30%未満のアミロース含量を有するデンプン、好ましくはタピオカまたはサゴであり、Rはジメチレンまたはトリメチレンであり、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基、好ましくはアルキルまたはアルケニルであり、YがH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムである、塗布用組成物を提供すること、

b) 紙支持体に前記塗布用組成物を塗布すること、および

c) 前記塗布された支持体を乾燥すること、を含む、方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】本発明は、紙製品に耐油および耐グリース性のバリアーを付与する紙の表面処理法およびそのような紙製品の処理用組成物に関する。特に本発明は、塗布剤、より具体的には耐油および耐グリース性の塗布剤で処理した紙製品に関する。

【0002】

【従来の技術】紙の塗布および表面のサイジングは、紙にバリアー特性およびその他の所望する有益な属性を与えるために製紙業界において伝統的に用いられている。

10 塗布用組成物により紙に与えられる特性には、空気に対する気孔率の低減、耐水性、耐油および耐グリース性、高い表面強度、ならびに紙への印刷の品質および容易性に影響を与える性質がある。

【0003】当業界ではさまざまな材料および組成物

が、紙の表面を塗布するために用いられてきた。デンプンおよびポリビニルアルコールが、いろいろな塗布用組成物の成分として用いられてきた。米国特許第4,278,583号、米国特許第4,837,087号、および米国特許第5,292,781号には、紙塗布用組成物のバインダーとしてのデンプンとポリビニルアルコールの使用について記述されている。ポリビニルアルコールの使用については特許文献に資料として残っているが、その使用には機械の作業性、粘着性、および好ましくないレオロジー性を含む多くの欠点がある。これについてはまた米国特許第5,849,128号を参照されたい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】紙に耐油および耐グリース性を付与するために業務用に広く用いられている塗布用組成物はフッ素系化学薬品を含有する。このような塗布用組成物はかなり効果的だが、これらは環境に優しくなく、さまざまな健康および安全上の問題を起す。

【0005】したがって当業界には、耐油および耐グリース性の紙、特に環境および消費者にとって安全な食品包装に用いられる紙製品の生産に使用するための塗布用組成物に対するニーズがある。本発明は、食品グレードの成分をもとに配合され、環境に優しくしかも消費者にも安全な耐油および耐グリース性の紙塗布用組成物を提供することによりこのニーズを満たす。

【0006】

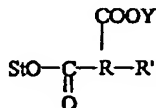
【課題を解決するための手段】本発明は、すぐれたバリアー特性を提供する紙塗布用組成物に関する。本発明の紙塗布用組成物は、デンプンベース原料が約40質量%未満のアミロース含量の天然のデンプンであり、そのデンプンが6~18個の炭素原子の炭化水素基で化工されている(modified)疎水性に化工した非-高アミロースデンプンを含む。

【0007】本発明の一態様は、ベースデンプンの流動性が約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) を超える

50 ゲル強度を有する、アミロース含量が約40質量%未満

の疎水性に化工したデンプンを含む塗膜を有する耐油および耐グリース性の紙製品に関する。

【0008】本発明の紙製品は、好ましくは式【化4】



(式中、Stは約40%未満のアミロース含量を有するデンプン、Rはジメチレンまたはトリメチレン、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムである)を有する化工したデンプンを含有する塗布剤を含む。好ましい態様において紙製品は食品容器である。

【0009】本発明のさらに別の態様は、

a) 化工前のデンプンの流動性が約77.5g/cm<sup>2</sup>(500g/in<sup>2</sup>)を超えるゲル強度を有する、アミロース含量が約40質量%未満の疎水性に化工したデンプンを含む塗布用組成物を提供すること、

b) 紙支持体にその塗布用組成物を塗布すること、および

c) 塗布された支持体を乾燥して水分を除去し、塗布された紙製品を提供すること、を含む、すぐれたバリアー特性を有する塗布された紙製品を製造する方法に関する。

【0010】本発明の実施において用いられる好ましい塗布剤は、全固形分が約2~約25質量%の水溶液である。本明細書で引用した全ての参考文献は、そのまま参照により組み込まれる。

【0011】用語「塗布」は、紙に塗布された任意の表面処理を意味する。「バリアー」特性は、空気、油、グリースなどさまざまな材料に対する紙の耐性の向上と、また高い表面強度とを意味する。本発明の組成物は、紙製品に塗布した場合に油およびグリース様の材料に対する特にすぐれたバリアーをもたらす、疎水性に化工した高いゲル強度のデンプンを含む紙の表面処理を提供する。

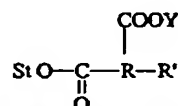
【0012】本明細書において紙製品は、その少なくとも一部が本発明に従って塗布された紙を含んでいる、製造された任意の品物として定義される。紙製品は全体が紙でできていても、または一部が紙でできていてもよい。本発明は、単層または多層のいずれか、例えば紙の積層品、プラスチック/紙の積層品から作られた紙製品を包含する。塗布剤は片面または両面に塗布されてもよく、積層される面に塗布されてもよい。塗布剤は食品グレードの成分でできているので、食品を受け入れるように設計された紙製品は、所望により食品と直接触れることになる面に塗布することもできる。

【0013】本発明の組成物で処理される紙製品、または本発明に従って処理された紙で作られる紙製品には、

洗濯石鹸の箱、織物の乾燥剤用シート容器、工業用の覆い、および食品容器があるがこれには限定されない。本発明の組成物は食品等級の成分をもとに配合されるので、好ましい態様は食品容器であることになる。本明細書において食品容器は、任意の包み紙、袋、箱、カップ、またはそれが熱くても冷たくても、湿っていても乾いていても食品を覆い、保持し、もしくは収容することができるその他の紙製品を含むものとして定義される。実施例にはハンバーガーの包み紙、キャンディの包み紙、ピザおよびシリアル箱、ならびにポテトチップ、ビーナッツおよびペットフード用の袋があるがこれには限定されない。

【0014】本発明の塗布用組成物は、疎水性に化工した非-高アミロースデンプンを含む。デンプンは少なくとも6個の炭素原子、好ましくは6~18個の炭素原子、より好ましくは8~12個の炭素原子の炭化水素基で疎水性に化工される。この疎水性に化工されたデンプンは、デンプンと有機酸無水物試薬を反応させることにより製造することができ、式

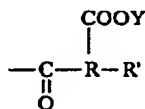
【化5】



(式中、Stは非-高アミロースデンプンをベースとする材料、Rはジメチレンまたはトリメチレン基、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムである)を有する。炭化水素または疎水性の置換基R'は、アルキル、アルケニル、アリール、アラールキル、またはアラールケニルでもよく、好ましくはアルキルまたはアルケニル、より好ましくはアルケニルである。

【0015】好ましい有機酸無水物には、オクテニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、およびヘキサデセニルコハク酸無水物がある。オクテニルコハク酸無水物(OSA)化工デンプン、例えばOSA化工タピオカは好ましい一態様であり、本明細書に例示されているがこれには限定されない。

【0016】デンプンと結合する誘導体基、すなわち【化6】



の量は、乾燥したデンプン質量に基づいて約1~10質量%、好ましくは約2~3質量%である。

【0017】デンプンは2つのフラクションからなり、一方の分子配列は大部分が線状であり、他方は高度に分枝していることはよく知られている。デンプンの線状フラクションはアミロース、分枝したフラクションはアミロペクチンとして知られている。異なる供給源、例えば

ジャガイモ、トウモロコシ、タピオカ、サゴ、コメなど由来のデンプンは、アミロースおよびアミロペクチン成分の異なる相対比率により特徴づけられる。ある植物種は古典的ハイブリッド育種により遺伝子工学的に作り変えられまたは変性されてきており、一方のフラクションの数量がもう一方に対して大きいことにより特徴づけられる。

【0018】本発明において出発ベース原料として用いられるデンプン材料は非-高アミロースデンプン、すなわち約40質量%未満のアミロースを含有するものであることになる。「ベース」デンプンとは原料のまままたは天然のデンプン、すなわち植物源から得られるデンプンを意味する。このようなベースデンプンには加工していないデンプン、さらに遺伝的に改変したデンプンまたはハイブリッドデンプンが含まれる。本発明の実施に用いることができる好適なデンプンは約40%未満のアミロース含量を有する任意のデンプンであり、特に好ましいデンプンはアミロース含量が約15%~約30%である。これに加えてベースデンプンは、少なくとも約77.5g/cm<sup>3</sup> (500g/in<sup>3</sup>) (ゲルを破壊するのに必要な質量) のピークゲル強度 (最大ゲル強度を示す水流動度) を有するべきである。

【0019】本発明の実施に用いることのできるデンプンには、高ゲル強度デンプンを生成する、または生成させることができる任意の植物種、例えばジャガイモ、タピオカ、またはサゴ由来のものがある。高ゲル強度デンプンはいったん加工されるとゲルを形成する能力は失われることになるが、塗布剤はまだ紙の表面に留まり、フィルム特性を改良することになる網目を形成することができる。

【0020】本発明により用いられるデンプンは、当業界で周知の任意の手段により分解することができる。特に好適なデンプンは、酸化的加水分解、酸加水分解、酵素転化、熱および/または酸デキストリン化、あるいはその組み合わせにより調製された流動性または低粘性変性デンプンを含む転化生成物であり、また同様にそのブレンド物から作られた生成物である。特に好適な転化生成物は酸化または酸転化により調製されたものである。

【0021】工業的な実施においては通常、デンプンは酸または酵素による転化技術により転化される。顆粒状デンプンを分解するための一つの工業化されている方法は、アルカリ性のスラリー中で過酸化水素と過マンガン酸カリウムなどのマンガン塩触媒を使用するプロセスを含む。

【0022】酸処理による転化デンプンの調製においては顆粒状のデンプンベースを、硫酸または塩酸などの酸の存在下、デンプンの糊化点未満の温度で必要な粘度まで加水分解する。デンプンを水でスラリー化し、ついで酸を通常は濃縮された形で加える。一般に反応は8~16時間にわたって起こる。その後、酸をアルカリで中和

(例えばpH5.5に) し、デンプンを濾過により回収する。

【0023】別法では、転化デンプンを当業界で周知のように酵素処理により調製することもできる。例えば、顆粒状のデンプンベースを水でスラリー化し、アルカリまたは酸でpHを約5.6~5.7に調整する。ついで少量の $\alpha$ -アミラーゼ酵素 (例えばデンプンの約0.02%) をスラリーに加え、デンプンの糊化点を越える温度まで加熱する。所望の転化に到達したら酸でpHを調整 (例えば約2.0に) して酵素を不活性にし、分散液をこのpHに少なくとも10分間保つ。その後、pHを再調整してもよい。通常は得られた転化デンプンをジェット蒸着してデンプンの完全可溶化および残留酵素の不活性化を確かなものにする。酵素の種類と濃度、転化条件、および転化時間の全てが得られる生成物の組成に寄与する。あるいは、別の酵素または酵素の組み合わせを用いることもできる。

【0024】過酸化水素もまた、転化 (低粘性化) 剤として単独または金属触媒と共にデンプンに使用することができる。米国特許第3,655,644号には、誘導体化されたデンプンを過酸化水素および銅イオン触媒を用いて希釈する方法が開示されている。米国特許第3,975,206号には、酸性pHで過酸化水素を鉄、コバルト、銅、またはクロームなどの重金属塩の触媒と組み合わせて使用してデンプンを低粘性化する改良された方法が開示されている。この特許にはさらに、さまざまな条件下で過酸化水素を用いてデンプンを分解 (低粘性化) することを目的とする複数の参考文献が列挙されている。米国特許第4,838,944号には、pH1

1.0~12.5の水性スラリー中で過酸化水素および触媒量のマンガン塩、好ましくは過マンガン酸カリウムを用いて顆粒状デンプンを分解する方法が開示されている。米国特許第5,833,755号には、デンプンの糊化温度未満の温度で過酸化水素を用いて顆粒状デンプンを分解する方法が開示されており、それはpH11.0~12.5の顆粒状デンプンの水性スラリーを準備するステップと、水性スラリーに有効触媒量の金属錯体触媒を加えるステップと、水性スラリーに有効量の過酸化水素を加えて顆粒状デンプンを分解するステップとを含む。

【0025】疎水性のデンプン誘導体の調製は、当業界で周知の手順により行なうことができる。そのような方法の一つが米国特許第2,661,349号に開示されており、コハク酸デンプンアルキルまたはアルケニルなどの疎水性のデンプン誘導体が記述されている。米国特許第2,661,349号特許には、酸無水物試薬とデンプンとを水に懸濁しアルカリ性条件下で混合する、標準的なエステル化反応を用いてそのような誘導体を調製する水性の方法が記述されている。疎水性のデンプン誘導体を調製するための別の方法が米国特許第5,67

2, 699号に開示されている。この特許には、アルカリ性の反応条件に持って行く前にデンプンと酸無水物の試薬を低pHで予備分散または密着させる、反応効率を改良した疎水性のデンプン誘導体の調製方法が記述されている。デンプン誘導体とその調製方法に関する別の開示を、R. L. Whistler等編の「Starch: Chemistry and Technology」second edition, 1988, pp. 341~343、およびO. Wurzburg編の「Modified Starches: Properties and Uses」1986, Chapter 9, pp. 131~147に見出すことができる。

【0026】化工した高ゲル強度デンプンは、炭化水素の置換基およびデンプン自体によりもたらされるバリエーションまたはフィルム形成特性を妨害しない限り、さらに化工または誘導体化を行なって炭化水素鎖に加えて別の基を含有することもできる。通常これらの化工は、疎水または炭化水素基で化工する前に遂行または施される。このようなデンプンには、例えば酸および/または熱の加水分解作用により調製したデキストリン；酵素転化、触媒転化、または穏やかな酸加水分解により調製した流動性または低粘性変性デンプン；次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤で処理することにより調製した酸化デンプン；ならびにカチオン、アニオン、両性、非イオン、および架橋デンプンなどの誘導体化または化工デンプンなど前者ベースのいずれかから誘導された転化生成物がある。

【0027】本発明の実施において好適なデンプンは、水流動度(WF)約40~80、具体的には約45~75、より具体的には約55~65まで転化される。本明細書で用いられる水流動度は0~90のスケールで測定される粘度の経験的試験であって、流動度は粘度に反比例する。デンプンの水流動度は一般にThomas Rotational Shear-type Viscometer (Arthur A. Thomas Co., Philadelphia, PAから市販されている)を用いて測定され、100回転するのに23.12±0.05秒を要する粘度24.73cpsの標準オイルにより30℃で標準化されている。水流動度の正確で再現可能な測定値は、デンプンの転化の度合いに応じて異なる固体段階で100回転に対する所要時間を決めることにより得られ、転化が高まるに従って粘度は低下し、WF値は増加する。粘度を必要とするため水中の配合物濃度は、固形物が約2~25質量%、好ましくは約5~15質量%、より好ましくは約7~12質量%である。

【0028】本発明の塗布および表面サイズ組成物は、あらゆる種類のセルロース系およびセルロース系と非セルロース系繊維との組み合わせの両者から調製された紙および厚紙の塗布およびサイジングにうまく利用するこ

とができる。セルロース系と、ポリアミド、ポリエステル、およびポリアクリル樹脂繊維などの合成繊維、ならびに石棉およびガラスなどの鉱物繊維に由来する非セルロース系材料との組み合わせから調製されたシート様のかたまりおよび成型製品もまた含まれる。使用することができる硬木または軟木セルロース繊維には、漂白および未漂白ソーダパルプ、中性亜硫酸パルプ、セミケミカルパルプ、碎木パルプ、ケミ碎木パルプ、およびこれら繊維の任意の組み合わせが含まれる。加えてビスコースレーヨンまたは再生セルロース系タイプの合成セルロース繊維、ならびにさまざまな供給源由来の再生処理した古紙もまた使用することができる。

【0029】デンプンの塗布剤またはサイズ分散液は、予め調製した紙または厚紙のウェブに、任意の従来の塗布および表面サイジング技術により塗布される。これらの技術にはサイズプレス、タブ、ゲートロールとスプレー塗布器、およびスプレーを伴うカレンダーサイジング工程があるがこれには限定されない。好ましくはサイズプレスである。したがって、例えば、サイズプレス技術において表面サイジングは、下段ロールが1パッチ分のサイジング用分散液中で回転している1対のロールの間を紙ウェブが通過することにより達成される。このロールの表面がサイズ剤をすくい上げ、ウェブの下面に付着させる。所望によりまた、塗布またはサイジングは、ウェブと上段ロールの間に形成されるニップ中にサイズ剤をポンプで注ぎ込むことにより、あるいは上段ロールの表面にスプレーし、プレスに入るにつれてそれをウェブの上面に堆積させることによりウェブの上面に塗布することもできる。例えば、デンプン組成物をノズルを介してポンプで汲み上げ、噴霧化し、それを均一にシートまたはウェブに適用することによりスプレーを行なうことができる。機械的作用により噴霧化または飛沫化する手段もまた使用することができる。ついで塗布またはサイジングされたウェブは、現場技術者により選択された任意の通常の乾燥操作により乾燥され、水分を本質的に全て除去される。

【0030】あらゆる種類の充填剤、顔料、染料、およびレオロジー調節剤を、通常の方法で塗布またはサイジングされる紙製品に加えてもよい。このような材料にはクレー、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、および珪藻土がある。通常、約25質量%までの有効添加量を用いることができる。

【0031】本発明のデンプンは通常、乾燥量基準で約0.25~15.0質量%、好ましくは完成乾燥紙の質量を基準にして約0.5~5質量%の範囲の塗膜をもたらし量で使用される。この範囲内で使用される正確な量は、大部分が使われているパルプの種類、固有の操作条件、ならびにその紙にとって望ましい個々の最終用途に左右されることになる。バリエーション特性、すなわち耐油および耐グリース性を増すことを望む場合は多層塗膜を適

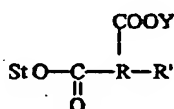
用することができる。塗布および表面サイジング剤としてこのデンプンを用いることにより、耐水性の改良、気孔率の低下、および耐油性の向上を特徴とする紙がもたらされる。

【0032】更なる態様には下記のようなものがある。

1. 約40質量%未満のアミロース含量を有する疎水性に化工したデンプンを含む塗膜を備えた耐油および耐グリース性の紙製品であって、そのベースデンプンの流動性が約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) を超えるゲル強度を有する紙製品。

2. 変性したデンプンが、式

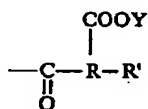
【化7】



(式中、Stは約40%未満のアミロース含量を有するデンプン、Rはジメチレンまたはトリメチレン、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウム)を有する態様1の製品。

3. デンプンの乾燥質量を基準にして約1~5質量%の基

【化8】



がデンプンと結合している態様2の製品。

【0033】4. Rがジメチレンであり、R'が8~12個の炭素原子の炭化水素である態様3の製品。

5. デンプンが約30%未満のアミロース含量を有する態様4の製品。

6. R'がアルキルまたはアルケニル基である態様5の製品。

7. 組成物が、約2~3質量%の結合R'基を含有する態様6の製品。

8. デンプンがタビオカである態様1の製品。

9. デンプンがサゴである態様1の製品。

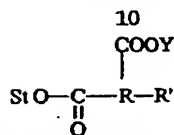
10. 食品容器である態様1の製品。

【0034】11. a) 約40質量%未満のアミロース含量を有する疎水性に化工したデンプンを含む塗布用組成物であって、化工前のデンプンの流動性が約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) を超えるゲル強度を有する組成物を準備すること、

b) 紙支持体に塗布用組成物を塗布すること、および

c) 塗布された支持体を乾燥すること、を含む、すぐれたバリアー特性を有する塗布された紙製品を調製する方法。12. 化工したデンプンが、式

【化9】



(式中、Stは約40%未満のアミロース含量を有するデンプン、Rはジメチレンまたはトリメチレン、R'は6~18個の炭素原子の炭化水素基、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウム)を有する態様11の方法。

【0035】13. 塗布用組成物が、約2~約25質量%の全固形分を有する水溶液である態様11の方法。

14. 塗布用組成物が、約5~約15質量%の全固形分を有する水溶液である態様13の方法。

15. 塗布用組成物が、約7~約12質量%の全固形分を有する水溶液である態様14の方法。

16. デンプンがタビオカである態様11の方法。

17. デンプンがサゴである態様11の方法。

【0036】下記の非限定的実施例は、さらに本発明を例示し説明する役割を果たすものである。実施例において全ての部および百分率は質量が基準であり、全ての温度は別に注記しない場合は摂氏である。

【0037】

【実施例】下記の試験は実施例を通して用いられる。

「水流動度」水流動度は、Thomas Rotational Shear-type Viscometer (Arthur H. Thomas, Co., Philadelphia, PA, USAから市販されている)を用いて測定され、100回転するのに23.12±0.05秒を要する粘度24.73 cpsの標準オイルにより30℃で標準化されている。水流動度の正確で再現可能な測定値は、デンプンの転化の度合いに応じて異なる固体段階で100回転に対する所要時間を決めることにより得られた(転化が高まるに従って粘度は低下する)。使用された手順には、蓋付きの銅製カップ中で所要量のデンプン(例えば乾燥量基準で6.16g)を蒸留水100mlに溶かしてスラリーにすること、およびそのスラリーを時々攪拌しながら沸騰水浴中で30分間加熱することが含まれる。ついで、デンプンの分散液を蒸留水により最終質量(例えば107g)とした。得られた分散液を81~83℃で100回転させるための所要時間を記録し、表1の定義に従って水流動度数に変換した。

【0038】

【表1】

表1

使用したデンプンの量(無水、g)			
6.16°	8.80°	11.44°	13.20°
100回転に要した時間(秒)			水流動度
60.0			5
39.6			10
29.3			15
22.6			20
20.2			25
	33.4		30
	27.4		35
	22.5		40
		32.5	45
		28.8	50
		22.0	55
			24.2
			19.2
			15.9
			13.5
			11.5
			10.0
			9.0

..b.c.d デンプン溶液の最終質量はそれぞれ 107、110、113 および 115 g である。

【0039】「テクスチャー分析計を用いたゲル強度」ゲル強度は、Texture Analyzer社から市販されているテクスチャー分析計TA-XT2型を用いて測定した。無水デンプン20gを脱イオン水と混ぜて所望の固形物パーセントのデンプンスラリーを得た。粘稠になるまでデンプンを懸濁状態に保つために攪拌しながらスラリーを沸騰水中で20分間煮沸し、ついで攪拌を止め、蓋をした。煮沸したデンプンをチューブに注入し、蓋をし、一晚室温まで冷却させて高さ約16m、直径約25mmのゲルを得た。

【0040】デンプンのゲルをチューブから取り出した。ゲルの高さおよび直径を測定し、テクスチャー分析計に入れた。2滴のシリコンオイル、ついでゲルをテクスチャー分析計の試験プレート上に置いた。追加の2滴のシリコンオイルをゲルの上部に置き、下記のパラメータを用いて試験を行なった。

【0041】モード：力/圧縮

オプション：原点復帰

前スピード：5.0mm/秒

スピード：0.8mm/秒

後スピード：5.0mm/秒

\*力：適用せず

距離：10.0mm

時間：適用せず

カウント：適用せず

トリガー：0.05N

PPS：200.00

プローブ：P50 直径50mm、アルミニウムシリンダー

【0042】実施例1

- 10 酸転化によるサゴ流動性デンプンの調製：天然のサゴデンプン500gを水750ml中でスラリーにし、常時攪拌を伴う熱水浴中に置いた。温度を約50℃に上げ、そのまま維持した。混合しながら塩酸2.0g(デンプンの0.4質量%)を加えた。16時間後、苛性溶液でpHを5.5に調整した。デンプンを濾過、洗浄、乾燥した。得られたサゴデンプンはWF43であった。異なる水流動度を有する流動性サゴデンプンはHClの量を変えることにより得ることができる。

【0043】実施例2

- 20 過マンガン酸塩/過酸化水素転化によるサゴ流動性デンプンの製造：天然のサゴデンプン1000gを水1500ml中でスラリーにした。3%溶液としたNaOH0.8%(デンプンを基準にして)をスラリーにゆっくり加え、ついで2%溶液としたKMnO<sub>4</sub>0.005%(デンプンを基準にして)を加えた。15分間混合した後、含有率30%の過酸化水素2.0%(デンプンを基準にして)を加えた。11を超えるpHに保ちながら40℃で約3時間、KI試験で負になるまで反応を持続させた。反応が終わった後、スラリーを水：HCl(3：1)でpH=5.5に中和し、濾過し、洗浄し、空気乾燥した。試料はWF63であった。

【0044】実施例3

いろいろなデンプンベースのゲル強度および水流動度：異なる水流動度の流動性デンプンを、実施例1の手順を用いてサゴ、トウモロコシ、タピオカ、およびジャガイモのベースで、転化に用いるHClの量を変えて調製した。これらデンプンのゲル強度を、テクスチャー分析計を用いて試験した。表2に固形物10%におけるゲル強度を示す。

40 【0045】

【表2】

\*

表2

デンプンの種類	最大ゲル強度における流動度	最大ゲル強度 g/cm <sup>2</sup> (g/in <sup>2</sup> )
ワキシー	60	3.1 (<20)
トウモロコシ	65	63.6 (410)
ジャガイモ	58	147.3 (950)
タピオカ	57	205.4 (1325)
サゴ	62	426.3 (2750)

【0046】実施例4

50 タピオカデンプンの疎水性化工：オクテニルコハク酸無



水物で処理したタビオカ流動性デンプンを下記のように調製した。流動性タビオカ(WF=57)500gを水750ml中でスラリーにした。3%水酸化ナトリウムを用いてpHを7.5に調整した。3%水酸化ナトリウムと常時攪拌とを用いてpHを7.5に維持しながら、オクテニルコハク酸無水物(OSA)15gを、30分ごとに3分の1刻みで加えた。ついでデンプンを濾過し、750mlの水で洗浄した。ついでデンプンを水500ml中で再スラリー化し、3:1の塩酸でpHを5.5に調整した。ついでデンプンを濾過し、750mlの水で洗浄し、空気乾燥した。

#### 【0047】実施例5

塗布方法：水に濃度10質量%で分散させた温度65℃のデンプン組成物を、Euclid Tool and Machine社により製造された改良型ETM Multiple System Lab Coaterを用いて紙に塗布した。使用した塗布技術は一般に計量型サイズ塗布プレスまたは転写サイズプレスとして知られており、デンプン分散液の「フィルム」が2本の反対方向に回転するロールに塗布される。紙はその2本のロールの間を通過し、そこでデンプンのフィルムが台紙の接着基面に転写される。塗布後、紙をOmega/Ar\*

表3

デンプンの種類/WF	ガーレイ気孔率	3Mキット値
ワキシ <sup>*</sup> /60	2793	3.9
トウモロコシ <sup>*</sup> /65	2468	3.7
ジャガイモ <sup>*</sup> /58	3348	4.3
タビオカ <sup>*</sup> /57	3498	5.7
サゴ <sup>*</sup> /62	4052	6.3

\*=実施例4により3%OSAで化工

【0051】当業者には明らかなように、本発明の多くの修正および変形例をその精神および範囲から逸脱することなく実施することができる。本明細書に記述した特定の態様は一例としてのみ提供され、本発明は添付の特

\*kay写真用ドラム乾燥機で乾燥した。紙への塗布質量は、未処理紙と処理紙の間の質量差により決定した。得られた紙試料は下記の試験法を用いて物性が試験された。

【0048】ガーレイ気孔率：低圧ガーレイ密度試験(11/92現在のTAPPI標準T460)。この試験は、5乃至1800秒のうちにガーレイデシメーターのオリフィスを覆っている紙の断面を通して100ccの空気の通過を可能にする紙の気密度を測定する。開口部6.45cm<sup>2</sup>(1平方インチ)当たりの空気100cc当たりの秒数として記録される場合、この試験の結果は一般にガーレイ秒と呼ばれる。

【0049】TAPPI UM-557：この試験すなわち「3Mキット」は、油性物質の貫通および浸透(ウィッキング)に耐える処理紙の能力に及ぼす粘度および極性の効果を試験するために用いられる。各試料について5枚のシートを試験し、平均を表3に記録した。表3は、ゲル強度、耐油性、およびガーレイ気孔率の間の相関関係を示す。

【0050】

【表3】

30※ 許請求の範囲の語句ならびにそのような特許請求の範囲が権利として与えられている相当語句の全範囲によってのみ制約される。

フロントページの続き

(72)発明者 ビクター エル. マケウィクス  
アメリカ合衆国、ニュージャージー  
07830, カリフォニア、ウエスト バレー  
ブルック ロード 119

(72)発明者 ダグラス ハンチェット  
アメリカ合衆国、ニュージャージー  
07885, ワートン, セイント メリーズ  
ストリート 131

Fターム(参考) 4L055 AG48 AH24 BE08 EA19 EA25  
EA30 EA32 FA30 GA05 GA30  
GA48



## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention.

## COATING FOR PAPER PRODUCTS

## 2. Detailed Description of the Invention

## [Field of the Invention]

The invention relates to a paper surface treatment and compositions for the treatment of paper products which impart an oil and grease resistant barrier to such products. In particular, the invention is directed to paper products treated with a coating, more specifically, an oil and grease resistant coating.

## [Prior Art]

Coating and surface sizing of paper is conventionally used in the paper industry to provide barrier properties and other desired and beneficial attributes to paper. Properties which are provided to paper by coating compositions include porosity reduction to air, water resistance, oil and grease resistance, higher surface strength and properties which effect the quality and ease of printing on the paper.

Various materials and compositions have been used in the art to coat the surface of paper. Starch and polyvinyl alcohol have been used as components in different coating compositions. U.S. Patent No. 4,278,583, U.S. Patent No. 4,837,087 and U.S. Patent No. 5,292,781 describe the use of starch and polyvinyl alcohol as binders in paper coating compositions. While the use of polyvinyl alcohol has been well documented in the patent literature, see also U.S. Patent No. 5,849,128, its use has many drawbacks including machine runability, tackiness and unfavorable rheology.

## [Problems to be Solved by the Invention]

A coating composition which is widely used commercially to impart oil and grease resistance to paper contains fluorochemicals. While such coating compositions are quite effective, they are not environmentally friendly and raise various health and safety concerns.

There is thus a need in the art for coating compositions for use in the production of oil and grease resistant papers, in particular paper products used for food packaging, which is safe for the environment and the consumer.

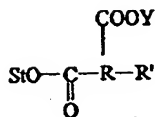
The present invention fulfills this need by providing a paper coating composition for oil and grease resistance that is formulated from food grade ingredients, so is both environmentally friendly and safe for the consumer.

**[Means for Solving the problems]**

The invention relates to a paper coating composition that provides good barrier properties. The paper coating composition of the invention comprises a hydrophobically modified non-high amylose starch wherein the starch base material is a native starch having an amylose content of less than about 40% by weight and the starch is modified with a hydrocarbon group of 6 to 18 carbon atoms.

One aspect of the invention is directed to a paper product resistant to oil and grease having a coating which comprises a hydrophobically modified starch having an amylose content of less than about 40% by weight wherein the fluidity of the base starch has a gel strength of greater than 500 grams/in<sup>2</sup>.

The paper products of the invention preferably comprise a coating containing a modified starch having the formula:



where St is a starch having an amylose content of less than about 40%, R is dimethylene or trimethylene, R' is a hydrocarbon group of 6 to 18 carbon atoms and Y is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium.

In a preferred embodiment, the paper product is a food container.

Yet another aspect of the invention is directed to a method of preparing a coated paper product having good barrier properties comprising

- a) providing a coating composition comprising a hydrophobically modified starch having an amylose content of less than about 40% by weight and wherein the fluidity of the starch prior to modification has a gel strength of greater than 500 grams/in<sup>2</sup>,
- b) applying the coating composition to a paper substrate, and
- c) drying the coated substrate to remove moisture and provide the coated paper product.

A preferred coating for use in the practice of the invention is an aqueous solution having a total solids content of from about 2 to about 25% by weight.

The disclosures of all references cited herein are incorporated in their entireties by reference.

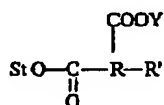
The term "coating" as used herein, refers to any surface treatment applied to paper. "Barrier" properties refer to an increase in the resistance of paper to various materials such as air, oil, grease, and also higher surface strength. The composition of the invention provides a paper surface treatment composition comprising a hydrophobically modified, high gel strength starch that when applied to paper products provides an especially good barrier to oil- and grease-like materials.

Paper products are defined herein as any article of manufacture, at least a portion of which comprises paper coated in accordance with the invention. The paper product may be made totally of paper or partially of paper. The invention encompasses paper products made of either single or multiple layers, e.g., a paper laminate, plastic/paper laminate. The coating may be applied on one or both sides, and may be coated on the side to be laminated. As the coating is made of food grade ingredients, paper products designed to receive food may, if desired, be coated on the side which will be in direct contact with food.

Paper products to be treated with the composition of the invention or made with paper treated in accordance with the invention include, but are not limited to laundry soap boxes, fabric dryer sheet containers, industrial wraps and food containers. As the composition of the invention is formulated from food grade ingredients, a preferred embodiment will be food containers. Food containers are defined herein as including any wrapper, bag, box, cup or other paper product capable of covering, holding or containing a food product, whether hot or cold, wet or dry. Examples include but are not limited to hamburger

wrappers, candy wrappers, pizza and cereal boxes, and bags for potato chips, peanuts and pet food.

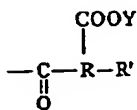
The coating composition of the invention comprises a hydrophobically modified non-high amylose starch. The starch is hydrophobically modified with hydrocarbon groups of at least 6 carbon atoms, preferably 6 to 18 carbon atoms, and preferably 8 to 12 carbon atoms. This hydrophobically modified starch can be prepared by reacting starch and an organic anhydride reagent and has the formula:



where St is the non-high amylose starch base material, R is a dimethylene or trimethylene group, R' is a hydrocarbon group of 6 to 18 carbons and Y is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium. The hydrocarbon or hydrophobic substituent group R' may be alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl or aralkenyl, preferably alkyl or alkenyl and more preferably alkenyl.

Preferred organic anhydrides include octenyl succinic anhydride, dodecenyl succinic anhydride and hexadecenyl succinic anhydride. While octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch, e.g., OSA-modified tapioca, is one preferred embodiment, and is exemplified herein, the invention is not limited thereto.

The amount of the derivative group bound to the starch, i.e.,



will be from about 1 to 10% and preferably from about 2 to 3% by weight, based on the weight of dry starch.

It is well known that starch is composed of two fractions, the molecular arrangement of one being predominantly linear and the other being highly branched. The linear fraction of starch is known as amylose and the branched fraction amylopectin. Starches from different sources, e.g. potato, corn, tapioca, sago, rice, etc., are characterized by different relative proportions of amylose and amylopectin components. Some plant species have been genetically engineered or modified by classical hybrid breeding and are characterized by a large preponderance of one fraction over the other.

The starch material used as the starting base material in this invention will be a non-high amylose starch, i.e. one containing less than about 40% by weight of amylose. By "base" starch is meant raw or native starch, i.e., starch as it comes from the plant source. Such base starch include natural starches as well genetically altered and hybrid starches. Suitable starches which may be used to practice the invention are any starches with an amylose content of less than about 40%, particularly preferred starches have an amylose content of from

about 15% to about 30%. In addition, the base starch should have a peak gel strength (the water fluidity which exhibits the maximum gel strength) of at least 500 g/in<sup>2</sup> (the weight required to break the gel).

Starches which may be used to practice the invention include those derived from any plant species which produces or can be made to produce a high gel strength starch, e.g. potato, tapioca or sago. Once the high gel strength starch is modified, the ability to form a gel will be lost, but the coating can still form a network which will stay on the surface of the paper and improve film properties.

Starches for use in accordance with the invention may be degraded by any means known in the art. Particularly suitable starches are conversion products, including fluidity or thin-boiling starches prepared by oxidative hydrolysis, acid hydrolysis, enzyme conversion, heat and/or acid dextrinization, or a combination thereof, as are products made from blends thereof. Particularly suitable conversion products are those prepared by oxidation or acid conversion.

In commercial practice, starch is ordinarily converted by acid or enzyme conversion techniques. One developed process for degradation of granular starch involves a process employing hydrogen peroxide and a manganese salt catalyst such as potassium permanganate in alkaline slurry.

In the preparation of converted starches by acid treatment, the granular starch base is hydrolyzed to the required viscosity in the presence of an acid, such as sulfuric or hydrochloric acid, at a temperature below the gelatinization point of the starch. The starch is



slurried in water and the acid, usually in concentrated form, is then added. Typically, the reaction takes place over an 8 to 16 hour period, after which the acid is neutralized with alkali (e.g., to a pH of 5.5) and the starch recovered by filtration.

The converted starch may alternatively be prepared by enzyme treatment as known in the art. For example, the granular starch base may be slurried in water and the pH adjusted to about 5.6 to 5.7 with alkali or acid. A small amount of alpha-amylase enzyme (e.g., about 0.02% on the starch) is then added to the slurry, which is heated above the gelatinization point of the starch. When the desired conversion is reached, the pH is adjusted with acid (e.g., to about 2.0) to deactivate the enzyme and the dispersion is held at the pH for a period of at least 10 minutes. Thereafter the pH may be readjusted. The resulting converted starch is usually jet-cooked to ensure complete solubilization of the starch and deactivation of the residual enzyme. The type and concentration of the enzyme, the conversion conditions, and the length of conversion all will contribute to the composition of the resultant product. In the alternative, another enzyme or a combination of enzymes may be used.

Hydrogen peroxide may also be used on the starch as a converting (thinning) agent, either alone or together with metal catalysts. U.S. Patent No. 3,655,644 discloses a method of thinning derivatized starch using hydrogen peroxide and a copper ion catalyst. U.S. Patent No. 3,975,206 discloses an improved method for thinning starch employing hydrogen peroxide in combination with heavy metal salt catalysts such as iron, cobalt, copper or chromium, at an acid pH. This patent further lists a number of references directed to degrading

(thinning) starch with hydrogen peroxide under a variety of conditions. U.S. Patent No. 4,838,944 discloses a process for the degradation of granular starch using hydrogen peroxide and a catalytic amount of manganese salt, preferably potassium permanganate, in an aqueous slurry at a pH of 11.0 to 12.5. U.S. Patent No. 5,833,755 discloses a process for degrading granular starch with hydrogen peroxide at a temperature below the gelatinization temperature of the starch, the steps comprise providing an aqueous slurry of granular starch at a pH of 11.0 to 12.5, adding an effective catalytic amount of a metal complex catalyst to the aqueous slurry, adding said hydrogen peroxide to the aqueous slurry in an effective amount to degrade the granular starch.

The preparation of hydrophobic starch derivative can be carried out by procedures known in the art. One such method is disclosed in U.S. Patent 2,661,349, which describes hydrophobic starch derivatives such as starch alkyl or alkenyl succinates. The '349 patent describes an aqueous method in which such derivatives are prepared using a standard esterification reaction where the anhydride reagent and starch are suspended in water and mixed under alkaline conditions. Another method for preparing the hydrophobic starch derivatives is disclosed in U. S. Patent 5,672,699. This patent describes a method for preparing hydrophobic starch derivatives having improved reaction efficiencies wherein the starch and anhydride reagent are predispersed or intimately contacted at low pH before being brought to alkaline reaction conditions. Other disclosures of the starch derivatives and the method of preparation can be found in "Starch: Chemistry and Technology", second edition, edited by R. L. Whistler *et al.*, 1988, pp. 341-343 and

"Modified Starches: Properties and Uses", edited by O. Wurzburg, 1986, Chapter 9, pp. 131-147.

The modified high gel strength starch may be further modified or derivatized to contain other groups in addition to the hydrocarbon chain as long as such groups do not interfere with the barrier or film forming properties provided by the hydrocarbon substituent and the starch itself. Usually these modifications are accomplished or provided prior to the modification with the hydrophobic or hydrocarbon group. Such starches include the conversion products derived from any of the former bases such as, for example, dextrans prepared by hydrolytic action of acid and/or heat; fluidity or thin boiling starches prepared by enzyme conversion, catalytic conversion or mild acid hydrolysis; oxidized starches prepared by treatment with oxidants such as sodium hypochlorite; and derivatized or modified starches such as cationic, anionic, amphoteric, non-ionic and crosslinked starches.

In the practice of the present invention, suitable starches are converted to a water fluidity (WF) of from about 40-80, particularly from about 45-75, more particularly from about 55-65. Water fluidity, as used herein, is an empirical test of viscosity measured on a scale of 0-90 wherein fluidity is inversely proportional of viscosity. Water fluidity of starches is typically measured using a Thomas Rotational Shear-type Viscometer (commercially available from Arthur A. Thomas CO., Philadelphia, PA), standardized at 30°C with a standard oil having a viscosity of 24.73 cps, which oil requires  $23.12 \pm 0.05$  sec for 100 revolutions. Accurate and reproducible measurements of water fluidity are obtained by determining the time which elapses for 100

revolutions at different solids levels depending on the starch's degree of conversion: as conversion increases, the viscosity decreases and the WF values increase. Because of viscosity requirements, the concentration of the formulation in water will be from about 2 to 25%, preferably from about 5 to 15% and more preferably from about 7 to 12% solids by weight.

The coating and surface size composition of the present invention may be successfully utilized for coating and sizing paper and paperboard prepared from all types of both cellulosic and combinations of cellulosic with non-cellulosic fiber. Also included are sheet-like masses and molded products prepared from combinations of cellulosic and non-cellulosic materials derived from synthetics such as polyamide, polyester and polyacrylic resin fibers as well as from mineral fibers such as asbestos and glass. The hardwood or softwood cellulosic fibers which may be used include bleached and unbleached soda, neutral sulfite, semi-chemical, groundwood, chemi-groundwood, and any combinations of these fibers. In addition, synthetic cellulosic fibers of the viscose rayon or regenerated cellulose type can also be used, as well as recycled waste papers from various sources.

The starch coating or size dispersion is applied to a previously prepared paper or paperboard web by means of any conventional coating and surface sizing technique. These techniques include, but are not limited to, size press, tub, gate roll and spray applicators and calendar stack sizing procedures with spray and size press being preferred. Thus, for example, in a size press technique, surface sizing is accomplished by passing the web of paper between a pair of press rolls wherein the lower roll of the pair is rotating in a batch of the

sizing dispersion. The surface of this roll picks up size and deposits it on the lower surface of the web. If desired, the coating or sizing may also be applied to the upper surface of the web by pumping it into the nip formed between the web and the upper roll, or by spraying it against the surface of the upper roll and allowing it to accumulate on the upper surface of the web as it enters the press. For example, the starch composition can be sprayed by pumping through a nozzle and atomizing and applying it uniformly to the sheet or web. Means of atomizing or misting by mechanical action may also be utilized. The coated or sized webs are then dried by means of any conventional drying operation selected by the practitioner to essentially remove all of the moisture.

All types of fillers, pigments, dyes and rheology modifiers may be added in the usual manner to the paper product which is to be coated or sized. Such materials include clay, talc, titanium dioxide, calcium carbonate, calcium sulfate and diatomaceous earth. Usually an effective additive amount of up to about 25% by weight can be used.

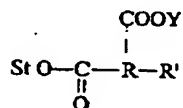
The starches of this invention are ordinarily employed in amounts to provide a coating ranging from about 0.25 to 15.0% by weight, dry basis, and preferably from about 0.5 to 5% by weight based on the weight of the finished dry paper. Within this range, the precise amount which is used will depend for the most part upon the type of pulp which is being utilized, the specific operating conditions, as well as the particular end use for which paper is desired. Multiple coats may be applied as desired to increase barrier properties, i.e., oil and grease resistance.

The use of the present starches as coatings and surface sizing agents results in paper characterized by improved water resistance, reduced porosity and increased oil resistance.

Further embodiments are as follows:

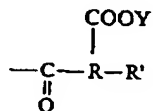
1. A paper product resistant to oil and grease having a coating which comprises a hydrophobically modified starch having an amylose content of less than about 40% by weight wherein the fluidity of the base starch has a gel strength of greater than 500 grams/in<sup>2</sup>.

2. The product of embodiment 1 wherein the modified starch has the formula:



where St is a starch having an amylose content of less than about 40%, R is dimethylene or trimethylene, R' is a hydrocarbon group of 6 to 18 carbon atoms and Y is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium.

3. The product of embodiment 2 wherein from about 1 to 5% by weight of the



group is bound to the starch, based on the dry weight of the starch.

4. The product of embodiment 3 wherein R is dimethylene and R' is a hydrocarbon of 8 to 12 carbon atoms.

5. The product of embodiment 4 wherein the starch has an amylose content of less than 30%.

6. The product of embodiment 5 where R' is an alkyl or alkenyl group.

7. The product of embodiment 6 wherein the composition contains about 2 to 3% by weight of the bound R' group.

8. The product of embodiment 1 wherein the starch is tapioca.

9. The product of embodiment 1 wherein the starch is sago.

10. The product of embodiment 1 which is a food container.

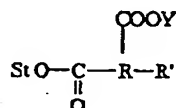
11. A method of preparing a coated paper product having good barrier properties comprising:

a) providing a coating composition comprising a hydrophobically modified starch having an amylose content of less than about 40% by weight and wherein the fluidity of the starch prior to modification has a gel strength of greater than 500 grams/in<sup>2</sup>.



- b) applying the coating composition to a paper substrate, and
- c) drying the coated substrate.

12. The method of embodiment 11 wherein the modified starch has the formula:



where St is a starch having an amylose content of less than about 40%, R is dimethylene or trimethylene, R' is a hydrocarbon group of 6 to 18 carbon atoms and Y is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium.

13. The method of embodiment 11 wherein the coating composition is in aqueous solution having a total solids content of from about 2 to about 25% by weight.

14. The method of embodiment 13 wherein the coating composition is in aqueous solution having a total solids content of from about 5 to about 15% by weight.

15. The method of embodiment 14 wherein the coating composition is an aqueous solution having a total solids content of from about 7 to about 12% by weight.

16. The method of embodiment 11 wherein the starch is tapioca.

17. The method of embodiment 11 wherein the starch is sago.

The following non-limiting examples serve to further illustrate and explain the invention. In the examples, all parts and percentages are given by weight and all temperatures are in degrees Celsius unless otherwise noted.

### EXAMPLES

The following tests were used throughout the examples:

#### Water Fluidity

Water fluidity was measured using a Thomas Rotational Shear-Type Viscometer (commercially available by Arthur H. Thomas, Co., Philadelphia, PA, USA), standardized at 30°C with a standard oil having a viscosity of 24.73 cps., which oil requires 23.12.±0.05 sec. for 100 revolutions. Accurate and reproducible measurements of the water fluidity were obtained by determining the time which elapsed for 100 revolutions at different solids levels depending on the starch's degree of conversion (as conversion increases, the viscosity decreases). The procedure used involved slurrying the required amount of starch (e.g., 6.16 g. dry basis) in 100 ml. of distilled water in a covered copper cup and heating the slurry in a boiling water bath for 30 min. with occasional stirring. The starch dispersion was then brought to the final weight (e.g. 107 g.) with distilled water. The time required for 100 revolutions of the resultant dispersion at 81-83°C was recorded and converted to a water fluidity number as defined in Table 1.

Table 1.

Amount of Starch Used (anhydrous, g.)				
6.16 <sup>a</sup>	8.80 <sup>b</sup>	11.44 <sup>c</sup>	13.20 <sup>d</sup>	
Time required for 100 revolutions (sec.)				Water Fluidity
60.0				5
39.6				10
29.3				15
22.6				20
20.2				25
	33.4			30
	27.4			35
	22.5			40
		32.5		45
		26.8		50
		22.0		55
			24.2	60
			19.2	65
			15.9	70
			13.5	75
			11.5	80
			10.0	85
			9.0	90

<sup>a, b, c, and d</sup> Final weight of starch solutions are 107, 110, 113, and 115 g., respectively.

#### Gel Strength Using a Texture Analyzer

Gel strength was measured using a texture analyzer model TA-XT2, commercially available from Texture Analyzer. Twenty grams of anhydrous starch were mixed with deionized water to obtain the desired percent solids starch slurry. The slurry was cooked in a boiling water bath for twenty minutes, stirring to keep the starch suspended until thickened, then covered without stirring. The cooked starch was poured into tubes, covered and allowed to cool to room temperature

overnight to obtain gels which had a height of about 16mm and a diameter of about 25 mm.

The starch gel was removed from the tube. The height and diameter of the gel were measured and entered into the texture analyzer. Two drops of silicon oil and then the gel were placed on the texture analyzer testing plate. Two additional drops of silicon oil were placed on top of the gel and the test was run using the following parameters.

Mode: Force/Compression

Option: Return to start

Pre-speed: 5.0mm/sec

Speed: 0.8mm/sec

Post-speed: 5.0mm/sec

Force: N/A

Distance: 10.0mm

Time: N/A

Count: N/A

Trigger: 0.05N

PPS: 200.00

Probe: P50 50mm diameter, Cylinder Aluminum

#### Example 1

##### Preparation of a Sago Fluidity Starch By Acid Conversion

500 grams native sago starch were slurried in 750 mls water and placed in a hot water bath with constant agitation. The temperature was brought up to and maintained at about 50°C. 2.0 grams hydrochloric acid (0.4% by weight of the starch) were added with mixing. After 16 hours, the pH was adjusted to 5.5 with a

caustic solution. The starch was filtered, washed, and dried. The resultant sago starch had a WF of 43.

Fluidity sago starches having different water fluidities can be obtained by varying the amount of HCl.

**Example 2**  
**Preparation of Sago Fluidity Starch By**  
**Permanganate/Peroxide Conversion**

1000g of native sago starch was slurried in 1500mls water. 0.8% (based on the starch) NaOH as 3% solution was slowly added to the slurry and then 0.005% (based on the starch)  $\text{KMnO}_4$  as 2% solution was added. After mixing for 15 minutes, 2.0% (based on the starch) of hydrogen peroxide, 30% assay, was added. The reaction was held at  $40^\circ\text{C}$  for about three hours until negative KI test, while maintaining a pH of greater than 11. After the reaction was over, the slurry was neutralized to pH=5.5 with 3:1 water:HCl, filtered, washed and air dried. The sample had a WF of 63.

**Example 3**  
**Gel Strength of Various Starch Bases and Water Fluidities**

Fluidity starches of varying water fluidities were prepared using the procedure of Example 1 with sago, corn, tapioca and potato bases and varying the amount of HCl used for conversion. The gel strength of these starches was tested using a texture analyzer. Table 2 shows the gel strength at 10% solids.

Table 2

Starch Type	Fluidity @ Max Gel Strength	Max Gel Strength (g/in <sup>2</sup> )
Waxy	60	< 20
Corn	65	410
Potato	58	950
Tapioca	57	1325
Sago	62	2750

Example 4Hydrophobic Modification of Tapioca Starch

Octenylsuccinic anhydride treated tapioca fluidity starch was prepared as follows. 500 grams of fluidity tapioca (wf=57) were slurried in 750 ml water. The pH was adjusted to 7.5 using 3% sodium hydroxide. 15 grams of octenylsuccinic anhydride (OSA) were added in one-third increments every thirty minutes while maintaining the pH at 7.5 using 3% sodium hydroxide and constant agitation. The starch was then filtered out and washed with 750 ml water. The starch was then reslurried in 500 ml water and the pH adjusted to 5.5 with 3:1 hydrochloric acid. The starch was then filtered, washed with 750 ml water, and air dried.

Example 5Application Process

The dispersed starch composition was applied to paper at a concentration of 10% by weight in water at a temperature of 65°C

using a modified ETM Multiple System Lab Coater, manufactured by Euclid Tool and Machine. The technique of application used is generally known as a metered sized press or film transfer size press, in which a "film" of the starch dispersion is applied to two oppositely rotating rolls. The paper passes between the two rolls where the starch film was then transferred to the base paper substrate. After application the paper was dried in an Omega/Arkey photographic drum drier. Application weight onto the paper was determined by weight difference between the untreated paper and the treated paper. The resulting paper samples were tested for physical properties using the following tests:

#### Gurley Porosity

Low-Pressure Gurley Density Testing (TAPPI Std. T460 as of 11/92). This test measures the air resistance of paper that permits the passage of 100 cc of air through a paper section covering the orifice of the Gurley Densitometer in 5 to 1800 seconds. The result of this test, when reported as seconds per 100 cc of air per square inch opening, is commonly referred to as Gurley seconds.

#### TAPPI UM-557

This test or "The 3M kit" is used to examine the effect of viscosity and polarity on the ability of the treated paper to resist penetration and wicking of oily substances.

Five sheets of each sample were tested and the average reported in Table 3. Table 3 shows the correlation between gel strength and oil resistance and gurley porosity.



Table 3

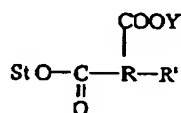
Starch type/w.f.	Gurely Porosity	3M kit Value
Waxy*/60	2793	3.9
Corn*/65	2468	3.7
Potato*/58	3346	4.3
Tapioca*/57	3498	5.7
Sago*/62	4052	6.3

\*= modified with 3% OSA as per Example 4

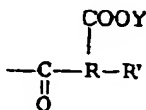
Many modifications and variations of this invention can be made without departing from its spirit and scope, as will be apparent to those skilled in the art. The specific embodiments described herein are offered by way of example only, and the invention is to be limited only by the terms of the appended claims, along with the full scope of equivalents to which such claims are entitled.

## 3. Claims

1. A paper product, resistant to oil and grease having a coating which comprises a hydrophobically modified starch wherein the fluidity of the base starch has a gel strength of greater than 500 grams/in<sup>2</sup>; the modified starch preferably has the formula:



where St is a starch, preferably tapioca or sago, having an amylose content of less than about 40%, preferably less than about 30%, R is dimethylene or trimethylene, R' is a hydrocarbon group of 6 to 18 carbon atoms, preferably alkyl or alkenyl, and Y is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium; from about 1 to 5% by weight of the

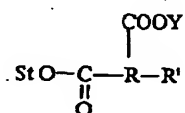


group is bound to the starch, based on the dry weight of the starch, and the composition contains about 2 to 3% by weight of the bound R' group.

2. A method of preparing a coated paper product having good barrier properties comprising:

a) providing a coating composition, preferably in an aqueous solution having a total solids content of from about 2 to about

25%, preferably from about 5 to about 15%, more preferably from about 7 to about 12% by weight, comprising a hydrophobically modified starch, wherein the fluidity of the base starch has a gel strength of greater than 500 grams/in<sup>2</sup>; the modified starch preferably has the formula:



where St is a starch, preferably tapioca or sago, having an amylose content of less than about 40%, preferably less than about 30%, R is dimethylene or trimethylene, R' is a hydrocarbon group of 6 to 18 carbon atoms, preferably alkyl or alkenyl, and Y is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium;

- b) applying the coating composition to a paper substrate, and
- c) drying the coated substrate.

**1. Abstract**

A paper coating comprising a hydrophobically modified starch having an amylose content of less than about 40% by weight. The coating provides the paper product with oil and grease resistant properties.

**2. Representative Drawing**

None

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**